

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ Patentschrift
①⑩ DE 196 46 916 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
D 06 M 15/643

②① Aktenzeichen: 196 46 916.3-43
②② Anmeldetag: 13. 11. 96
④③ Offenlegungstag: –
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 4. 98

DE 196 46 916 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

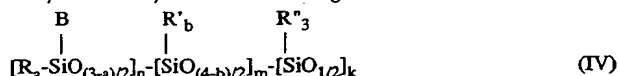
⑦④ Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte,
68165 Mannheim

⑦② Erfinder:
Friedrich, Holger, Dr., 67240 Bobenheim-Roxheim,
DE; Kneip, Michael, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Leutner, Bernd, Dr., 67227 Frankenthal, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 38 00 629 A1

⑤④ Verwendung von Carboxyamid-Polysiloxanen zur Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur und
Verfahren zur Durchführung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Car-
boxyamid-Polysiloxane der allgemeinen Formel IV



mit einem Carboxylgruppengehalt von 0,02 bis 1,0
mMol/g sowie einer mittleren Molmasse (Zahlenmittel)
[M_n] im Bereich von 2 x 10³ bis 60 x 10³ g/Mol zur Hydro-
phobierung von Materialien faseriger Struktur, insbeson-
dere von Leder oder Pelzfellen.

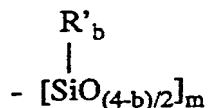
DE 196 46 916 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Carboxyamid-Polysiloxanen der allgemeinen Formel IV



wobei R, R' und R'' jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁₋₆-Alkyl oder Phenyl, und die Zahl der Arten der durch



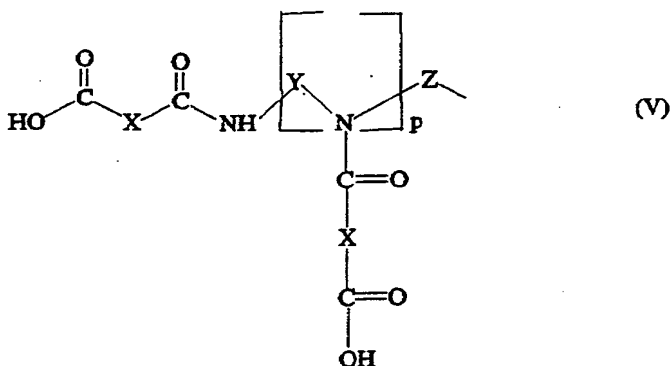
definierten strukturellen Einheiten mindestens 1 beträgt und a aus dem Bereich $0 \leq a \leq 2$ und b aus dem Bereich $1 \leq b \leq 3$ ausgewählt ist, und die durch die Variablen m, n, k festgelegte Zahl der Wiederholungen der Arten von strukturellen Einheiten aus den Bereichen

$$1 \leq n \leq 60,$$

$$20 \leq m \leq 800 \text{ und}$$

$$0 \leq k \leq \{(2-b)m + [(1-a)n + 2]\} \text{ ausgewählt ist,}$$

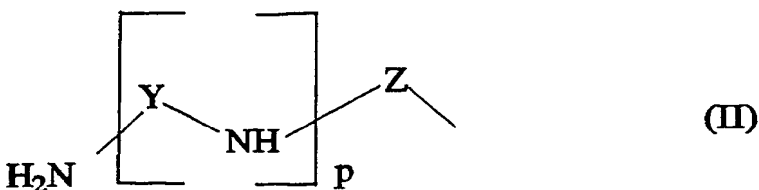
sowie B einen organischen Rest der allgemeinen Formel V darstellt,



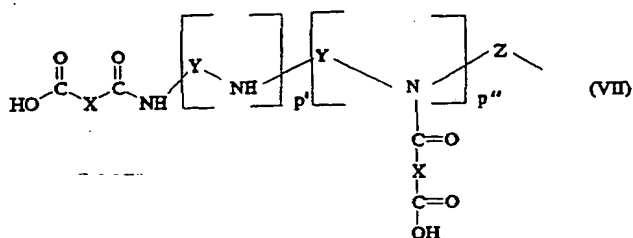
wobei $p = 0-10$ und

Y und Z unabhängig voneinander jeweils einen divalenten Kohlenwasserstoffrest aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe oder einen divalenten Alkoxyalkylrest darstellen, und

X ein divalent Kohlenwasserstoffrest aus der Gruppe von $-(\text{CH}_2)_y-$ mit $2 \leq y \leq 6$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, cyclischen oder bicyclischen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder der aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellt, wobei wahlweise ein Teil der Substituenten B durch die Substituenten A der nachfolgenden Formel II



wobei Y, p, Z wie vorstehend definiert sind, oder durch die Substituenten C der nachfolgenden Formel VII



wobei $p' + p'' = p$ und X, Y, Z wie vorstehend definiert sind, ersetzt ist,
wobei die Carboxyamid-Polysiloxane der genannten Formel IV einen Carboxylgruppengehalt von 0,02 bis 1,0 mMol/g
sowie eine Molmasse im Bereich von 2×10^3 bis 60×10^3 g/Mol aufweisen,
zur Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur, insbesondere von Leder oder Pelzfellen.

Bei der Hydrophobierung von Leder finden allgemein Siliconöle und funktionelle Siloxane Anwendung. Dabei verwendet man bevorzugt carboxylgruppenhaltige Polysiloxane. Unter dem Begriff "carboxylgruppenhaltig" werden an dieser Stelle und im folgenden sowohl undissoziierte COOH-Gruppen als auch COO-Gruppen nach Dissoziation verstanden. Bei Einsatz dieser Verbindungen kann die Lederbehandlung in einer wäßrigen Flotte durchgeführt werden. Außerdem kann auf eine Nachbehandlung mit Metallsalzen und den Einsatz von Emulgatoren und Lösungsmitteln verzichtet werden. Derartige carboxylgruppenhaltige Polysiloxane sind in der DE-A 35 29 869, DE-A 38 00 629 sowie WO-A 95/22627 beschrieben.

Die Gebrauchseigenschaften und die anwendungstechnischen Ergebnisse derartiger Siliconölemulsionen sind jedoch noch nicht optimal. Insbesondere sind weitere Verbesserungen der Stabilität der Emulsionen bei der Lagerung wünschenswert. Außerdem ist die Stärke des hydrophobierenden Effekts sowie dessen Dauerhaftigkeit bei Verwendung der bekannten carboxylgruppenhaltigen Polysiloxane nicht befriedigend. Des weiteren ist auch eine Verbesserung der Verträglichkeit mit Paraffinölemulsionen – wie sie bei der Hydrophobierung von Leder verwendet werden – wünschenswert. Die in den vorstehend genannten Offenlegungsschriften beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Polysiloxane haben außerdem den Nachteil, daß sie nur begrenzt im technischen Maßstab verfügbar und darüber hinaus teuer sind.

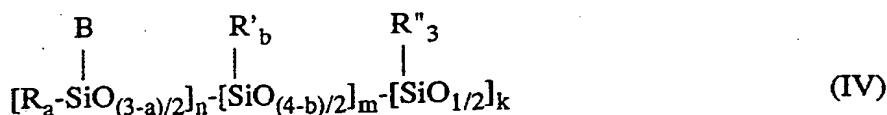
Besser zugängliche funktionelle Siloxane sind aminoalkylfunktionelle Siloxane (nachfolgend auch Aminosiloxane genannt). Diese sind häufig auch kostengünstiger als die carboxylgruppenhaltigen Polysiloxane. Bei Einsatz der Aminosiloxane für die Lederhydrophobierung bzw. -imprägnierung hat sich jedoch gezeigt, daß diese sich dafür nur begrenzt eignen. Insbesondere ist ihre hydrophobierende Wirkung deutlich schlechter. Außerdem ist die Haftung der Aminosiloxane auf chromgegerbten Leder sehr gering, weshalb auch die Dauerhaftigkeit der hydrophobierenden Wirkung zu wünschen übrig läßt. Als ein weiterer Nachteil hat sich gezeigt, daß es bei Einsatz von Aminosiloxanen zu unerwünschten Vergilbungen kommt.

Aus der DE-A 42 14 150 ist ein Verfahren zur Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur bekannt, bei dem Sulfobernsteinsäureester von reaktiven Siloxanen verwendet werden.

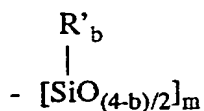
Aus der EP-A 0 095 676 sowie Polymer Bulletin 32, Seiten 173-178 (1994) ist die Überführung von Aminoalkylsiloxanen in sog. Carboxyamid-Polysiloxane bekannt. Derartige Carboxyamid-Polysiloxane werden auch als "carboxyfunktionalisierte Aminoalkylsiloxane" bezeichnet. Gemäß der EP-A 0 095 676 werden derartige Carboxyamid-Polysiloxane für Textilien und Gewebe verwendet. Sie verleihen diesen Stoffen eine gewisse Weichheit sowie ein gewisses Wasserabstoßungsvermögen. Außerdem können diese Verbindungen auch als Trenn- oder Gleitmittel für metallische Substrate eingesetzt werden.

Angeichts des vorstehend gesagten ist es Aufgabe der Erfindung, Hydrophobierungsmittel für Leder bereitzustellen, die hinsichtlich der Kostengünstigkeit, der Stärke und Dauerhaftigkeit des Hydrophobierungseffektes sowohl gegenüber den bislang bekannten carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen als auch den aminoalkylfunktionellen Siloxanen verbessert sind.

Diese Aufgabe wird durch Verwendung von Carboxyamid-Polysiloxanen der allgemeinen Formel IV



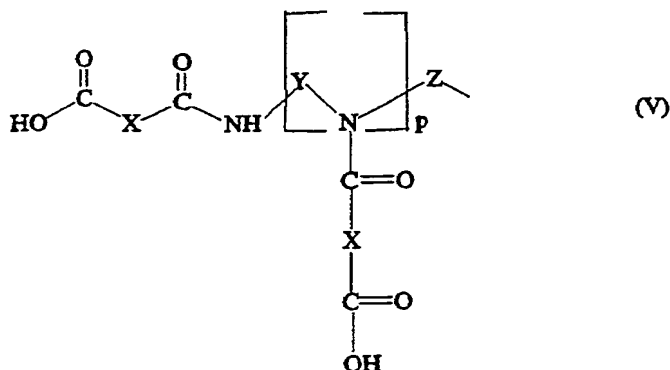
wobei R, R' und R'' jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁₋₆-Alkyl oder Phenyl, und die Zahl der Arten der durch



definierten strukturellen Einheiten mindestens 1 beträgt und a aus dem Bereich $0 \leq a \leq 2$ und b aus dem Bereich $1 \leq b \leq 3$ ausgewählt ist, und die durch die Variablen m, n, k festgelegte Zahl der Wiederholungen der Arten der strukturellen Einheiten aus den Bereichen

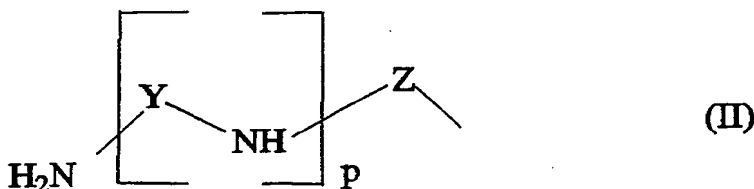
$1 \leq n \leq 60$,
 $20 \leq m \leq 800$ und
 $0 \leq k \leq \{(2-b)m + [(1-a)n + 2]\}$ ausgewählt ist,

sowie B einen organischen Rest der allgemeinen Formel V darstellt,

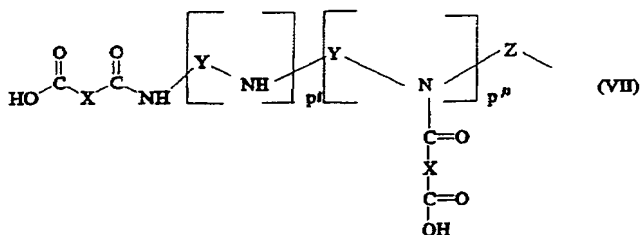


wobei $p = 0-10$ und

Y und Z unabhängig voneinander jeweils einen divalenten Kohlenwasserstoffrest aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe oder einen divalenten Alkoxyalkylrest darstellen, und
 X ein divalent Kohlenwasserstoffrest aus der Gruppe von $-(CH_2)_y-$ mit $2 \leq y \leq 6$, $-CH=CH-$, cyclischen oder bicyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder der aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellt, wobei
 wahlweise ein Teil der Substituenten B durch die Substituenten A der nachfolgenden Formel II



wobei Y, p, Z wie vorstehend definiert sind, oder durch die Substituenten C der nachfolgenden Formel VII

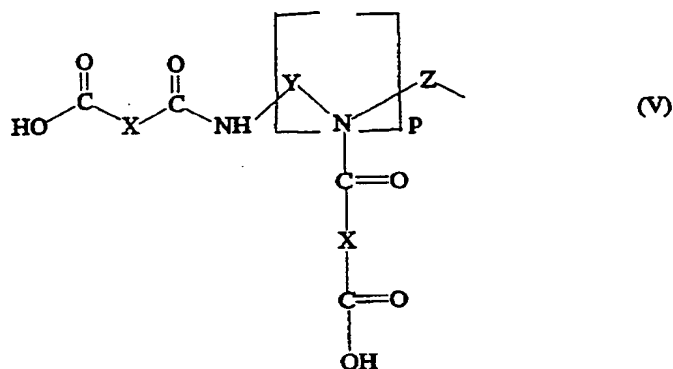


wobei $p' + p'' = p$ und X, Y, Z wie vorstehend definiert sind, ersetzt ist,

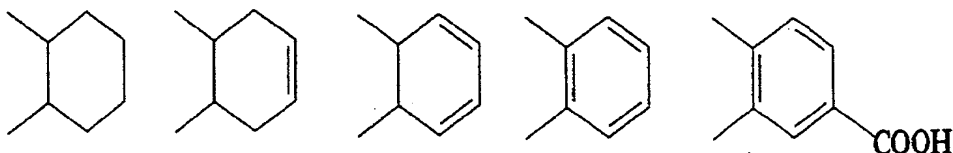
wobei die Carboxyamid-Polysiloxane der genannten Formel IV einen Carboxylgruppengehalt von 0,02 bis 1,0 mMol/g
 sowie eine Molmasse im Bereich von 2×10^3 bis 60×10^3 g/Mol aufweisen,
 zur Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur, insbesondere von Leder oder Pelzfielen, gelöst.

Unter der Molmasse wird hier und im folgenden die mittlere Molmasse (Zahlenmittel) $[M_n]$ verstanden.

Eine bevorzugte Lösung der Aufgabe stellt die Verwendung der vorstehend genannten Carboxyamid-Polysiloxane dar, bei denen B einen organischen Rest der allgemeinen Formel V darstellt,

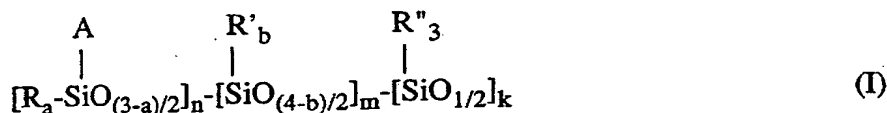


in dem $p = 0$ oder 1 , $X = -CH_2CH_2-$, $-CH_2=CH_2-$ oder

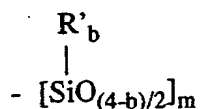


sind, $Y = -CH_2CH_2-$ und $Z = -CH_2CH_2CH_2-$ ist.

Die für die erfindungsgemäße Verwendung durch Umsetzung der aminofunktionellen Siloxane gemäß der allgemeinen Formel I



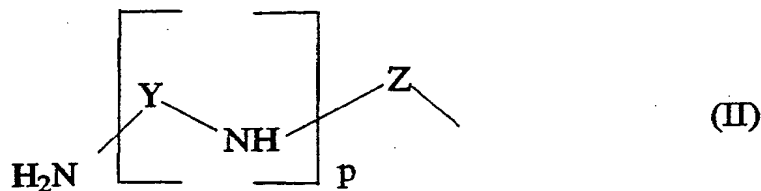
wobei R , R' und R'' jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl, und die Zahl der Arten der durch



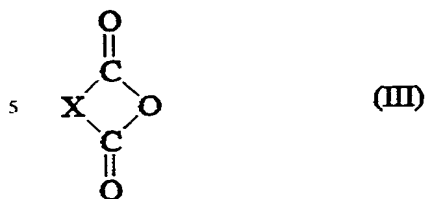
definierten strukturellen Einheiten mindestens 1 beträgt, wobei a aus den Bereich $0 \leq a \leq 2$ und b aus dem Bereich $1 \leq b \leq 3$ ausgewählt ist, und die durch die Variablen m , n , k festgelegte Zahl der Wiederholungen der Arten von strukturellen Einheiten aus den Bereichen

$1 \leq n \leq 60$,
 $20 \leq m \leq 800$ und
 $0 \leq k \leq \{(2-b)m + [(1-a)n + 2]\}$ ausgewählt ist,

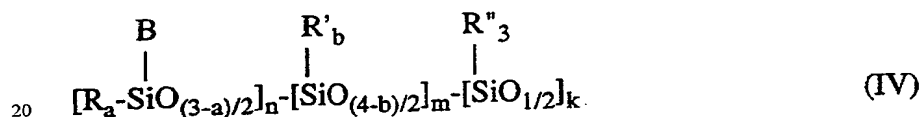
sowie A einen organischen Rest der allgemeinen Formel II darstellt,



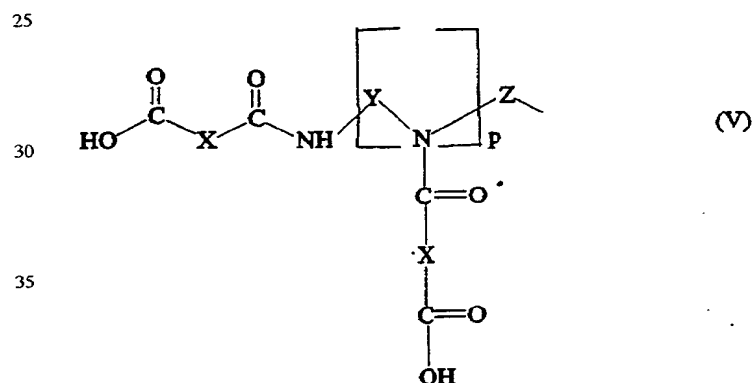
mit den Dicarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel III



10 wobei X ein divalentendes Kohlenwasserstoffradikal aus der Gruppe von $-(\text{CH}_2)_y$ mit $2 \leq y \leq 6$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, cyclischen oder bicyclischen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder der aromatischen Kohlenwasserstoffen darstellt, erhaltenen carboxyfunktionellen Siloxanocopolymere bzw. Carboxyamid-Polysiloxane weisen eine Struktur gemäß der nachfolgend genannten Formel IV auf:



wobei R, R', R'' m, n, a, b und k die bereits genannte Bedeutung haben, sowie B einen organischen Rest der nachfolgend angegebenen allgemeinen Formel V darstellt



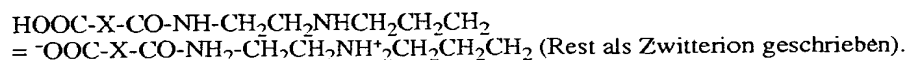
wobei p, X, Y und Z ebenfalls die vorstehend genannten Bedeutungen zeigen.

Die eingesetzten aminofunktionellen Siloxane haben eine Viskosität im Bereich von 20 mm²/s bis 10 000 m²/s. Dies entspricht näherungsweise einer Molmasse im Bereich von 2×10^3 bis 60×10^3 g/Mol. Werden Aminosiloxane eingesetzt, deren Viskosität oberhalb des genannten Bereichs liegt, so haben die daraus erhaltenen Carboxyamid-Polysiloxane meist keine zufriedenstellenden Eigenschaften. Insbesondere sind die Produkte dann häufig nicht homogen und/oder aufgrund zu hoher Viskosität nicht mehr rührbar. Wenn andererseits die Molmasse des eingesetzten Aminosiloxans den genannten Bereich unterschreitet, so ist die hydrophobierende Wirkung des hergestellten Carboxyamid-Polysiloxans bezüglich Leder schlecht und/oder seine Verarbeitbarkeit nicht zufriedenstellend. Bevorzugt eingesetzte Aminosiloxane haben eine Viskosität im Bereich von 50 bis 500 min²/s.

Die erfindungsgemäß verwendeten Carboxyamid-Polysiloxane weisen einen Carboxylgruppengehalt von 0,02 bis 1,0 mMol/g auf, bevorzugt jedoch 0,2 bis 0,5 mMol/g. Der Ausdruck "Carboxylgruppen" bezieht sich in diesem Fall auf die freien - dissoziierten oder undissoziierten -Carbonsäurefunktionen.

Ein Teil der durch B repräsentierten organischen Reste der allgemeinen Formel V, kann durch die Reste A gemäß der vorstehend genannten Formel II und/oder durch Reste C gemäß der genannten Formel VII ersetzt sein. Derartige Produkte entstehen durch nicht vollständig stöchiometrische Umsetzung der Aminogruppen in den Seitenketten des Polysiloxans mit den Dicarbonsäureanhydriden gemäß der allgemeinen Formel III. Dabei setzt man vorteilhafterweise 0,4-1 Mol Säureanhydrid je Moläquivalent Amin ein.

Werden 0,5 Mol oder weniger Säureanhydrid pro Moläquivalent Amin eingesetzt, kann man bei der anschließenden Herstellung der wäßrigen Dispersion auf den Einsatz eines Amins zur Neutralisierung verzichten. Beispielsweise wird bei Umsetzung von 1 g eines Aminoalkylsiloxans mit 0,3 mMol/g $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ Resten mit 0,15 mMol eines Säureanhydrides ein Siloxan mit folgendem funktionellen Rest erhalten:



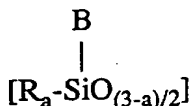
Bevorzugt werden die Umsetzungsprodukte gemäß der vorstehend genannten Formel IV zur Hydrophobierung als wäßrige stabile Emulsion eingesetzt, stärker bevorzugt als wäßrige Emulsionen mit einem Siloxangehalt von 3 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 40 Gew.-%.

Die Herstellung der wäßrigen Emulsionen erfolgt nach den in der DE-A 35 29 865, DE-A 38 00 629 und WO-A 95/22627 beschriebenen Verfahren, etwa indem das carboxyfunktionelle Siloxan mit Wasser und einem Amin oder Ammoniak oder Natronlauge oder Kalilauge (oder einer Kombination der Verbindungen) bei Temperaturen zwischen 0 bis 100°C, bevorzugt bei 20 bis 70°C, gut vermischt werden. Die Reihenfolge, in der die Komponenten zusammengefügt werden ist dabei gleichgültig. Die wäßrige Mischung wird anschließend in einem geeigneten Homogenisator (z. B. Spalthomogenisator) zu einer Emulsion verarbeitet. Vor der Emulgierung können zusätzlich die weiter unten aufgeführten Öle und Emulgatoren zugefügt werden. Diese werden bevorzugt vor der Homogenisierung eingemischt.

Als weiterer Zusatz werden Öl- oder Fettsäuren in einer Konzentration zwischen 0,1 bis 5 Gew.-% zu der Emulsion zugesetzt.

Insbesondere handelt es sich bei den Siloxanen der allgemeinen Formel I und IV um lineare Siloxane mit terminalen organofunktionellen Gruppen, bei denen $n = 2$, $a = 2$, $b = 2$, $R = R' = R'' = \text{CH}_3$, $Y = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $Z = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und $p = 0$ oder 1 ist, wobei die anderen Substituenten und Variablen die bereits genannte Bedeutung haben. Besonders bevorzugt sind unter den Siloxanopolymeren der allgemeinen Formel I und IV lineare Siloxane mit terminalen Trimethoxysilylresten und seitlichen organofunktionellen Gruppen, bei denen $n = 1$ bis 5, $m = 10$ bis 130, $a = 1$, $b = 2$, $R = R' = R'' = \text{CH}_3$, $Y = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $Z = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und $p = 0$ oder 1 ist und die anderen Substituenten und Variablen die genannte Bedeutung haben. Am stärksten bevorzugt ist $p = 0$.

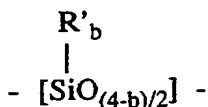
Die Siloxane der allgemeinen Formel I bzw. IV besitzen vorzugsweise Molmassen im Bereich zwischen 3000 und 10 000. Es kommen entweder lineare, verzweigte oder cyclische Siloxane in Betracht, wobei die linearen oder verzweigten Siloxane Silanol-, Kohlenwasserstoff- oder Triorganosiloxyendgruppen aufweisen können. Bei einer bevorzugten Variante werden lineare oder verzweigte Siloxane zur Hydrophobierung verwendet, die Endgruppen der folgenden Formel VI



(VI)

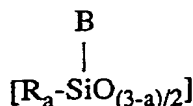
mit $a = 2$ aufweisen.

Ferner können die in Formel I und IV beschriebenen Siloxanopolymere verschiedene Siloxyeinheiten besitzen, die durch unterschiedliche Quotienten der Variablen a/n und/oder b/m gekennzeichnet sind. So kann ein Siloxanopolymer z. B. lineare Einheiten



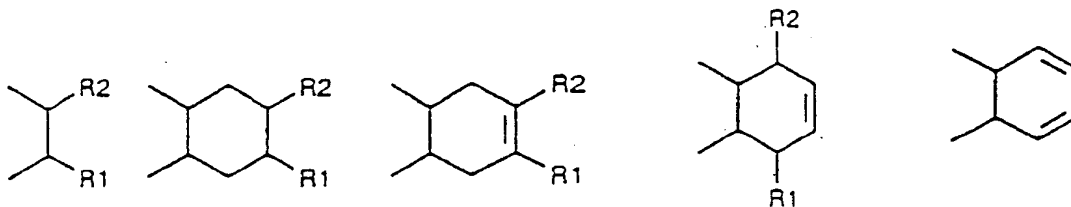
enthalten, bei denen $b = 2$ ist. Zugleich weist es Verzweigungspunkte auf, bei denen $b = 1$ bedeutet.

Das gleiche gilt für die wiedergegebenen Siloxaneinheiten der folgenden Struktur:

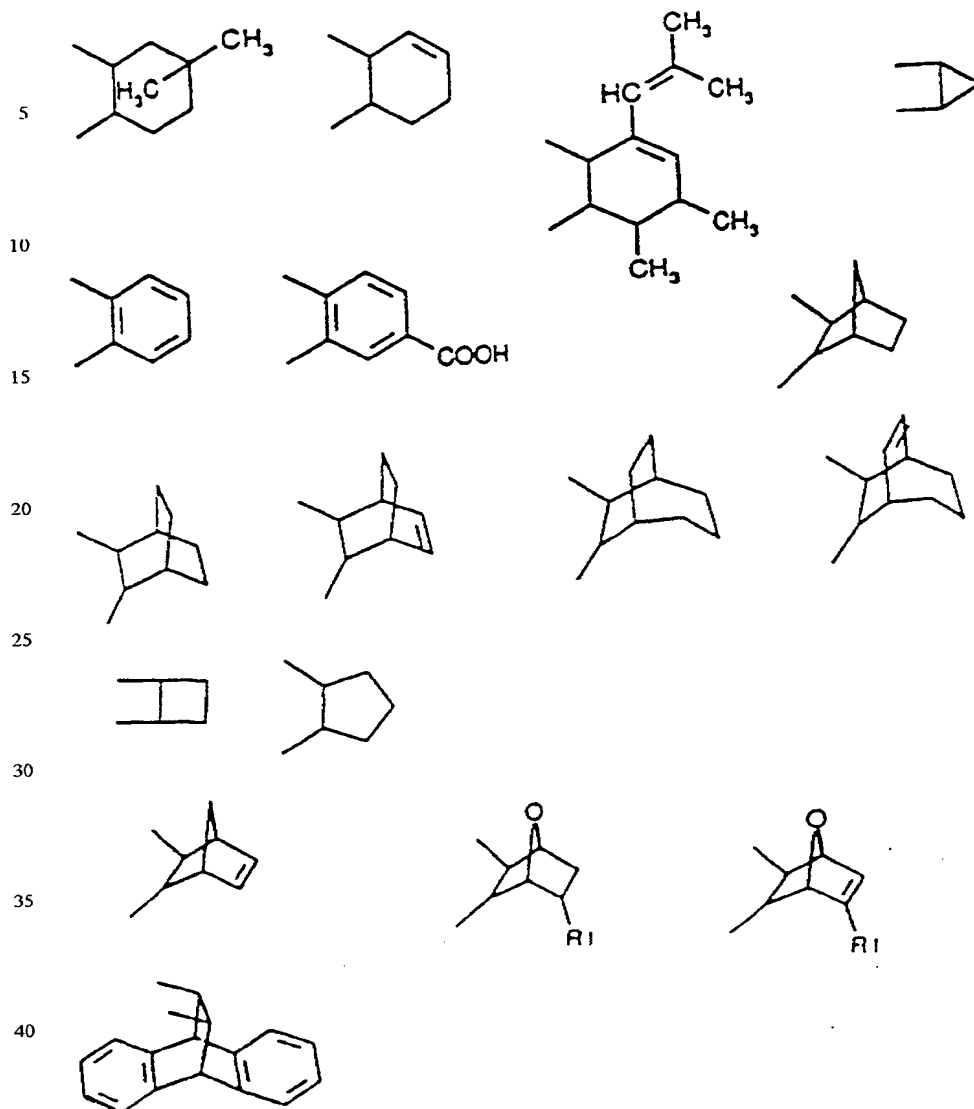


Als Reste R , R' oder R'' kommen bevorzugt Methyl-, Phenyl- oder Ethylreste in Betracht, besonders bevorzugt ist $R = R' = \text{Me}$.

Bei den Resten X handelt es sich bevorzugt um folgende divalente Kohlenwasserstoffreste: $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{CH}_2-$, wobei R^1 oder $\text{R}^2 = -(\text{CH}=\text{CH})_d(\text{CR}^3\text{R}^4)_k-\text{Q}$, mit $0 \leq d \leq 2$, $0 \leq k \leq 30$, wobei Q ausgewählt aus H , COOH ; R^3 oder R^4 gleich H oder CH_3 oder



wobei R^1 , R^2 unabhängig voneinander sind und H , C_1-C_{30} -Alkyl (linear oder verzweigt), z. B. Methyl, Ethyl usw., oder C_2-C_{30} -Alkenyl (linear oder verzweigt), z. B. Allyl, Hexenyl, Dodecenyl usw., oder Phenyl oder substituierte Arylverbindungen sind, wobei die Substituenten bevorzugt Chlor, Alkoxy oder Acyloxy sind;



Bei den Resten Y und Z handelt es sich bevorzugt um divalente Kohlenwasserstoffreste wie Ethylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen und/oder um Sauerstoff enthaltende divalente Kohlenwasserstoffe wie $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ oder Oligomere oder Polymere von diesen Verbindungen. Besonders bevorzugt ist $X = -CH_2-CH_2-$ oder $Z = -CH_2-CH_2-CH_2-$. Die Variable p kann Werte zwischen 0 und 10 annehmen, bevorzugt aber ist $p = 0$ oder 1. Am stärksten bevorzugt ist $p = 0$ und $Z = -CH_2-CH_2-CH_2-$.

Die Carboxylgruppen der Verbindungen gemäß Formel IV können sowohl als freie Carbonsäuren als auch in partieller oder vollständiger Salzform, beispielsweise als Alkalimetallsalze wie Natrium- oder Kaliumsalze, als Aminoniumsalze oder als Alkylammoniumsalze vorliegen. Im allgemeinen werden sie in ihrer Salzform eingesetzt.

Als Amine – für die Erzeugung von Alkylammoniumsalzen – eignen sich prinzipiell alle primären, sekundären und tertiären Amine. Beispiele sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, prim., sec. oder tert. Isopropylamine oder andere Alkylamine, Morpholin, Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin, Piperidin, N-Methylpiperidin, Tetramethylpiperidin, Pentamethylpiperidin, Tetramethylpiperidin-4-ol, Pentamethylpiperidin-4-ol, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Propanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol.

Hydroxyfunktionelle Amine wie Triethanolamin, Diethanolamin usw. eignen sich besonders, wenn das Produkt als Griffmittel verwendet werden soll.

Die erfindungsgemäße Lederhydrophobierung läßt sich auch durchführen, wenn die wäßrige Emulsion der Polysiloxane zusätzlich Paraffine, welche fest und/oder flüssig sein können, beispielsweise solche mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 100°C, Paraffinöle oder Weißöle, Mineralöle, natürliche Fette oder natürliche Öle, beispielsweise Fischtran oder Knochenöl, oder synthetische oder natürliche Wachse, beispielsweise Polyethylenwachse, Polyisobutylenwachse, Bienenwachs oder Karnaubawachs, normalerweise in einer Menge von bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu 45 Gew.-%, enthält.

Als Emulgatoren eignen sich im Prinzip alle in wäßrigen Systemen oberflächenaktive Verbindungen nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Charakters, die die eingesetzten Polysiloxane sowie Paraffine, Paraffinöle, Fette, Öle und Wachse ausreichend emulgieren und die Hydrophobierung nicht beeinträchtigen, insbesondere jedoch

N-(C₉- bis C₂₀-Acyl)aminosäuren mit 2 bis 6 C-Atomen im Aminosäuregrundkörper wie N-Oleoylsarkosin, N-Stearoylsarkosin, N-Lauroylsarkosin oder N-Isononanoylsarkosin; letztere liegen zumeist in Form ihrer Alkalimetall-, Ammonium-, Trialkanolaminsalze oder als Salze von Fettsäuren, z. B. der Ölsäure vor. Die Polysiloxan-Emulsion enthält üblicherweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 25 Gew.-%, vor allem 2 bis 18 Gew.-% Emulgatoren, wobei auch Mischungen der genannten Emulgatoren eingesetzt werden können.

In einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung wird auf Emulgatoren verzichtet, da die Carboxyamid Polysiloxane selbstemulgierend sind.

Die beschriebenen Polysiloxan-Emulsionen enthalten üblicherweise 3 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 40 Gew.-% carboxylfunktionalisierte Polysiloxane gemäß Formel IV. Die Emulsionen werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. das Naßgewicht der Pelze, eingesetzt. Es kann empfehlenswert sein, die beschriebenen Emulsionen (Konzentrate) im Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 5 mit Wasser zu verdünnen und der Arbeitsflotte bei der Lederhydrophobierung zuzugehen.

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung kann einstufig oder auch zweistufig, während oder nach der Nachgerbung erfolgen. Zweckmäßige Gerbstoffe für die Nachgerbung sind vegetabilische Gerbstoffe, beispielsweise auf der Basis von Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten. Als Farbstoffe, die gleichzeitig mitverwendet werden können, kommen beispielsweise die üblicherweise verwendeten sauren, substantiven oder basischen Anilinfarbstoffe in Betracht.

Die eigentliche erfindungsgemäße Hydrophobierung während oder nach der Nachgerbung erfolgt in der Regel unter Walken in einer geeigneten Vorrichtung, d. h. bei Flottenlängen von 50 bis 2000%, bevorzugt 75 bis 400%; bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, Temperaturen von 20 bis 60°C, bevorzugt 35 bis 50°C, wobei zu Beginn die pH-Werte in der Regel zwischen 4,5 und 8,0, bevorzugt 4,8 bis 5,5 liegen. Im allgemeinen ist die Hydrophobierung in einer Zeit von 20 bis 240, bevorzugt 30 bis 120 Minuten, beendet.

Am Ende der Hydrophobierung wird der Emulgator üblicherweise mit Säure, bevorzugt Ameisensäure, fixiert, indem ein pH-Wert von 3,0 bis 5,0, bevorzugt 3,8 bis 4,0, eingestellt wird.

Die Wirkung der Hydrophobierung kann durch eine Nachbehandlung mit einem in der Gerberei üblichen zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalz, insbesondere mit einem basischen Chromsulfat, mit Aluminiumsulfat, Zirkonsulfat, Titansulfat, Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat verstärkt werden. Von den genannten Salzen werden zweckmäßigerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt. Von den angegebenen Salzen sind basische Chromsulfate und Aluminiumsulfat bevorzugt.

Ein bevorzugtes Hydrophobierungsmittel auf Basis der Verbindungen gemäß Formel IV enthält, bezogen auf die Menge der wäßrigen Emulsion,

1 bis 90 Gew.-% an Carboxyamid-Polysiloxanen gemäß Formel IV

0 bis 30 Gew.-% an Emulgatoren und

0 bis 50 Gew.-% an Paraffinen, Paraffinölen oder Weißölen, Mineralölen, natürlichen Fetten oder natürlichen Ölen oder synthetischen oder natürlichen Wachsen.

Es ist ein wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung, daß man in der Regel mit geringeren Mengen an carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen als mit den aus dem Stand der Technik bekannten, polysiloxanhaltigen Hydrophobierungsmitteln schon ausreichende Hydrophobieeffekte erzielt.

Auch arbeitet das vorliegende Hydrophobierverfahren ohne organische Lösungsmittel auf rein wäßriger Basis.

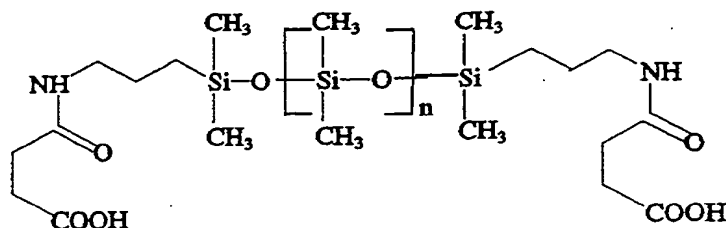
Man erhält lagerstabile Emulsionen auch bei Mitverwendung von Paraffinen oder Mineralölen.

Ein weiterer Vorteil liegt bei den durch nicht stöchiometrische Umsetzung mit Dicarbonsäureanhydriden erhältlichen, amphoteren Carboxyamid-Polysiloxanen in der besseren Säurestabilität aufgrund der noch vorhandenen, protonierbaren Aminogruppen. Gleichzeitig bleibt die gute Hydrophobierungswirkung erhalten.

Die Erfindung wird nachfolgend an Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

a) 167 g (0,032 mol) eines Siloxans mit ca. 0,35 mmol/g Aminopropylresten und einer Molmasse von 5200 (SLM 441012/1 der Fa. Wacker) wurden in einem Rundkolben vorgelegt, auf 70°C erwärmt und gerührt. Zu dem Siloxan wurden über einen Pulvertrichter 6,4 g (0,064 mol) vorher gemahlenes Bernsteinsäureanhydrid so zugegeben, daß der Feststoff sofort durch den Rührer verwirbelt wurde und nichts an der Wand oder am Rührer anbuk. Das Gemisch wurde nun 2,5 h bei 70°C gerührt. In dieser Zeit setzt sich das Bernsteinsäureanhydrid vollständig um. Das Reaktionsgemisch wird nun auf 50°C abgekühlt. Gemäß ¹³C-NMR besitzt das Reaktionsprodukt folgende Struktur:



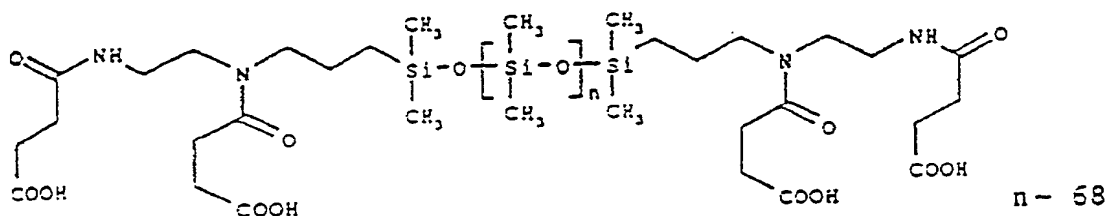
b) 5,85 g Morpholin wurden in 818 g Wasser gelöst, auf 50–60°C vorgewärmt und danach unter heftigem Rühren in das unter (a) beschriebene Reaktionsgemisch eingetragen. Schließlich gab man noch 2 g Ölsäure zu und rührt

noch ca. 15 min weiter. Danach wurde ca. 10 min bei 50°C mit der Ultraturrax-Mischvorrichtung emulgiert. Die dabei entstandene Emulsion wurde nun im Homogenisator zu einer stabilen Emulsion verarbeitet. Siloxankonzentration: ca. 18%, pH-Wert: ca. 9.

Beispiel 2

Ein Siloxan mit ca. 0,375 mMol/g 3-(2-Aminoethyl)aminopropyl-Endgruppen und einer mittleren Molmasse von 5400 (IM47 Fa. Wacker) wurde zusammen mit Bernsteinsäureanhydrid [BSA] (s. Tabelle) in 40 g THF gelöst, verrührt und 8 h bei 50°C gerührt. Anschließend wurde das THF am Vakuumrotationsverdampfer entfernt. Das IR-Spektrum zeigte, daß sich das Bernsteinsäureanhydrid vollständig umgesetzt hatte.

Struktur des Produktes gemäß ^{13}C -NMR:



Die weitere Verarbeitung erfolgte gemäß Beispiel 1b, wobei statt Morpholin Ammoniak eingesetzt wurde. Ölsäure fand hier keine Verwendung.

Zur Herstellung der Emulsion wurden verwendet:

Einsatzstoff	Menge	Anteil in der Emulsion
3-(2-Aminoethyl)aminopropylsiloxan (IM47)	108 g	12,8 %
BSA	8 g	0,95 %
NH ₃	2,1 g	0,25 %
H ₂ O	728,4 g	86,0 %

Beispiel 3

Gemäß Beispiel 1 wurde eine Siloxanemulsion hergestellt, wobei folgende Mengen der einzelnen Komponenten verwendet wurden. Ölsäure fand hier keine Verwendung.

Einsatzstoff	Menge	Anteil in der Emulsion
3-Aminopropylsiloxan (SLM441012/1)	201,3 g	19,2 %
BSA	7,74 g	0,74 %
Morpholin	5,9 g	0,56 %
H ₂ O	836 g	79,5 %

Beispiel 4

Gemäß Beispiel 1 wurde eine Siloxanemulsion hergestellt, wobei folgende Mengen der einzelnen Komponenten verwendet wurden. Ölsäure fand hier keine Verwendung.

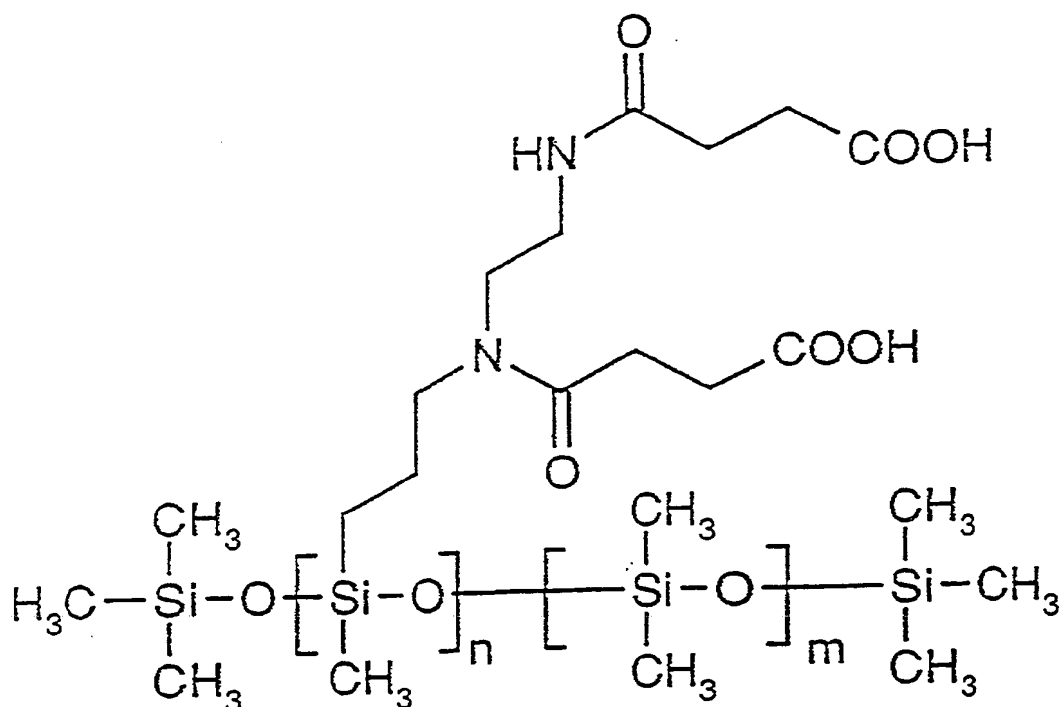
Einsatzstoff	Menge	Anteil in der Emulsion
3-Aminopropylsiloxan (SLM441012/1)	203,1 g	18,93 %
BSA	7,8 g	0,73 %
NH ₃	1,5 g	0,14 %
H ₂ O	860,5 g	80,2 %

Beispiel 5

Ein Polydimethylsiloxan mit 3-(2-Aminoethyl)aminopropyl-Seitengruppen (Aminzahl = 0,277 meq/g), Trimethylsiloxy-Endgruppen und einer Molmasse von ca. 6500 g/mol wurde gemäß Beispiel 1 mit Bernsteinsäureanhydrid (BSA) umgesetzt und mit Wasser, Morpholin und Ölsäure zu einer Emulsion verarbeitet.

Einsatzstoff	Menge	Anteil in der Emulsion
3-(2-Aminoethyl)amino propylsiloxan	270 g	17,81 %
BSA	7,5 g	0,49 %
H ₂ O	1230 g	81,13 %
Morpholin	6,6 g	0,44 %
Ölsäure	2 g	0,13

Struktur des Produktes gemäß ¹³C-NMR:



Anwendungstechnische Prüfung

Für die anwendungstechnische Prüfung wurde chromgegerbtes Rind-wet-blue-Leder gemäß der nachfolgenden Vorschrift behandelt.

Zum Vergleich wurde das gleiche gegerbte und gefärbte Leder mit 2 Gew.-% Densodrin OF, bezogen auf das Falzgewicht, in analoger Weise hydrophobiert.

Ein Teil der Proben (Tabellen I, II, III; jeweils Proben Nr. 1, 3 und 4 wurden statt einer üblichen Hydrophobierung (Zugabemöglichkeit 1) nach dem Färben einer Tophydrophobierung (Zugabemöglichkeit 2) unterzogen.

Die Bedingungen für diese Arten der Behandlung der Leder sind nachfolgend ausgeführt:

Hydrophobierung und Tophydrophobierung

Ausgangsmaterial:	Chromrind wet blue					5
Falzstärke:	2,0 mm					
Prozentangaben beziehen sich auf:	Falzgewicht					
Waschen:	200	%	Wasser 35°C	10 min		10
			Flotte ablassen			
Entsäuerung:	100	%	Wasser 35°C			
	2,0	%	Neutrigan P 4	xx		15
	1,3	%	Natriumbicarbonat	xx 90 min		
			pH-Flotte: ca. 6			
				Schnitt (BKG):		20
gleichmäßig			Flotte ablassen			
Waschen:	200	%	Wasser 35°C	10 min		25
			Flotte ablassen			
Nachgerbung:	75	%	Wasser 35°C			
	3	%	Relugan RE	20 min		30
	+ 3	%	Mimosa			
	3	%	Relugan D			
	1	%	Relugan S	20 min		35
Hydrophobierung:	+ 8	%		Densodrin EN		
Zugabemöglichkeit 1:	2	%	Si-Dispersion der Erfindung			40
			(bzw. Densodrin OF als Vergleich)			
				90 min		45
	+ 1,7	%	Ameisensäure 85 %ig	3 x 10 min		
				+ 20 min		
				pH-Flotte: 3,7		
			Flotte ablassen			50
Waschen:	200	%	Wasser 35°C	10 min		55
			Flotte ablassen			
Top-Hydrophobierung:	100	%	Wasser 40°C			
Zugabemöglichkeit 2:	2	%	Si-Dispersion der Erfindung			60
			(bzw. Densodrin OF als Vergleich)			
				30 min.		
			Flotte ablassen			65

Fixierung: 100 % Wasser 35°C
2 % Chromitan FM 90 min

pH-Flotte: 3,7
Flotte ablassen

Waschen: 2x 200 % Wasser 25°C
Flotte ablassen 10 min

Leder über Nacht auf Bock,
ausrecken
vakuumieren 2 min/80°C
hängetrocknen,
konditionieren,
stollen,
kiss-plate

Die in der vorstehend beschriebenen Weise gemäß Beispiel 1 (s. nachfolgende Tabelle I), Beispiel 3 (s. nachfolgende Tabelle II), Beispiel 4 (s. nachfolgende Tabelle III) und gemäß Beispiel 5 (s. nachfolgende Tabelle IV) hergestellten Siloxanemulsionen wurden, wie vorstehend beschrieben, in bezug auf ihre Hydrophobierwirkung auf Leder mit Vergleichsemulsionen verglichen. Als Meßparameter wurden für diese Untersuchungen die Wasseraufnahme in % nach Ablauf bestimmter Zeitspannen und die Zeit bis zum Wasserdurchtritt, ermittelt nach der Bally-Penetrometer-Prüfung in Anlehnung an DIN 53338/TUP 10, und die Zahl der zum Wasserdurchtritt führenden Stauchungen, ermittelt nach Maeser in Anlehnung an ASTM D 2099-70, verwendet. Die Vergleichsemulsionen (s. Tabellen I bis IV, jeweils Proben 1 oder 3) enthielten jeweils das bekannte Hydrophobiermittel Densodrin OF.

Auswertung

Wie sich aus Tabelle II ergibt, sind bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Carboxyamid-Polysiloxane gemäß Beispiel 3 als Mittel zur Hydrophobierung von Leder die Eigenschaften des so behandelten Leders denjenigen des mit dem bekannten Hydrophobiermittel Densodrin OF behandelten Leders – gemessen als Wasserdurchtritt und Wasseraufnahme – zumindest ebenbürtig. Die Verwendung des bekannten Hydrophobiermittels ist jedoch unter Kostengesichtspunkten aufwendiger.

Auch aus Tabelle III ergibt sich, daß bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Carboxyamid-Polysiloxane gemäß Beispiel 4 ebenso gute Eigenschaften erreicht werden wie bei Verwendung des bekannten Hydrophobiermittels Densodrin OF. Außerdem ist auch die Verwendung des Carboxyamid-Polysiloxans in diesem Falle wesentlich kostengünstiger.

Tabelle IV zeigt, daß bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Carboxyamid-Polysiloxane gemäß Beispiel 5 die Zahl der Maeser-Stauchungen, die zum Wasserdurchtritt führt, gegenüber der Kontrolle um etwa 50% erhöht ist. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäß hydrophobierten Leder erst nach einer gegenüber der Kontrolle um 50% erhöhten Stauchungszahl wasserdurchlässig werden.

Hinzu kommt, daß die durch die erfindungsgemäße Verwendung von Carboxyamid-Polysiloxanen gemäß Formel IV bei der Hydrophobierung erhaltenen Leder einen angenehm weichen und seidigen Griff aufweisen.

Tabelle I

Bally-Penetrrometer-Prüfung in Anlehnung an DIN 53338 / IUP 10

Lederart: Oberleder

Proben- bezeichnung	Stauchung in %	angeraut	Wasserdurchtritt nach:	Wasseraufnahme in % nach				Masse Stauchungen
				1 h	3 h	6 h	24 h	
1	15	nein	kein n. 6 h	11	17	20	-	3000
1 wdh.	15	nein	5 h	10	17	21	-	-
2	15	nein	kein n. 6 h	11	17	21	-	1000
2 wdh.	15	nein	6 h	10	16	19	-	-
3	15	nein	120 min	12	24	34	-	500
3 wdh.	15	nein	180 min	11	24	32	-	-
4	15	nein	90 min	12	29	43	-	3700
4 wdh.	15	nein	120 min	12	25	35	-	-

- * 1, 1 wdh.: Vergleichsbeispiel mit Densodrin OF + 8 % Densodrin EN
 2, 2 wdh.: Beispiel 1 + 8 % Densodrin EN
 3, 3 wdh.: Vergleichsbeispiel mit Densodrin OF, topolydrophobiert
 4, 4 wdh.: Beispiel 1, topolydrophobiert

Tabelle II

Bally-Penetrometer-Prüfung in Anlehnung an DIN 53338 / IUP 10

Lederart: Oberleder

Proben- bezeichnung*	Stauchung in %	angeraucht	Wasserdurchtritt nach Minuten	Wasseraufnahme in % nach				Messer Stauchungen
				1 h	3 h	6 h	24 h	
1	15	nein	kein	8	15	18	24	-
1 wdh.	15	nein	kein	8	14	18	22	-
2	15	nein	n. 24 h	8	15	19	26	-
2 wdh.	15	nein	n. 24 h	8	14	17	24	-
3	15	nein	150	9	17	24	34	-
3 wdh.	15	nein	140	9	16	21	25	-
4	15	nein	120	11	22	29	37	-
4 wdh.	15	nein	120	11	21	28	36	-

- * 1, 1 wdh.: Vergleichsbeispiel mit Densodrin OF + 8 % Densodrin EN
 2, 2 wdh.: Beispiel 3 + 8 % Densodrin EN
 3, 3 wdh.: Vergleichsbeispiel mit Densodrin OF, topolydrophobiert
 4, 4 wdh.: Beispiel 3, topolydrophobiert

Tabelle III

Bally-Penetrometer-Prüfung in Anlehnung an DIN 53338 / IUP 10

Lederart: Oberleder

Proben- bezeichnung*	Stauchung in %	angeraucht	Wasserdurchtritt nach Minuten	Wasseraufnahme in % nach				Masse Stauchungen
				1 h	3 h	6 h	24 h	
1	15	nein	kein	12	16	25	34	-
1 wdh.	15	nein	360	11	16	22	29	-
2	15	nein	360	10	15	20	26	-
2 wdh.	15	nein	180	11	16	24	32	-
3	15	nein	kein	11	15	22	31	-
3 wdh.	15	nein	kein	10	15	21	27	-
4	15	nein	150	13	21	28	34	-
4 wdh.	15	nein	150	10	19	27	35	-

* 1, 1 wdh.: Vergleichsbeispiel mit Densodrin OF + 8 % Densodrin EN

2, 2 wdh.: Beispiel 4 + 8 % Densodrin EN

3, 3 wdh.: Vergleichsbeispiel mit Densodrin OF, topolydrophobiert

4, 4 wdh.: Beispiel 4, topolydrophobiert

Tabelle IV

Bally-Penctrometer-Prüfung in Anlehnung an DIN 53338 / IUP 10

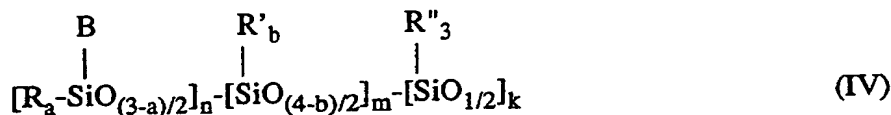
Lederart: Oberleder

Proben- bezeichnung*	Stauchung in %	angeraut	Wasserdurchtritt nach Minuten	Wasseraufnahme in % nach				Masse Stauchungen
				1 h	3 h	6 h	24 h	
1	15	nein	kein n. 6 h	6	11	18	-	14000
2	15	nein	kein n. 6 h	5	10	14	.	>20000

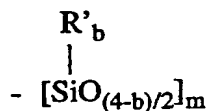
1: Vergleichsbeispiel mit Densodrin OF + 8 % Densodrin EN

2: Beispiel 5 + 8 % Densodrin EN

1. Verwendung von Carboxyamid-Polysiloxanen der allgemeinen Formel IV



wobei R, R' und R'' jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁₋₆-Alkyl oder Phenyl, und die Zahl der Arten der durch



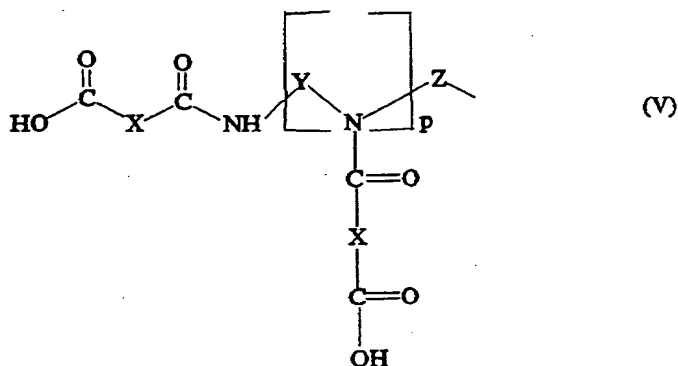
definierten strukturellen Einheiten mindestens 1 beträgt und a aus dem Bereich $0 \leq a \leq 2$ und b aus dem Bereich $1 \leq b \leq 3$ ausgewählt ist, und die durch die Variablen m, n, k festgelegte Zahl der Wiederholungen der Arten der strukturellen Einheiten aus den Bereichen

$$1 \leq n \leq 60$$

$$20 \leq m \leq 800 \text{ und}$$

$$0 \leq k \leq \{(2-b)m + [(1-a)n + 2]\} \text{ ausgewählt ist,}$$

sowie B einen organischen Rest der allgemeinen Formel V darstellt,

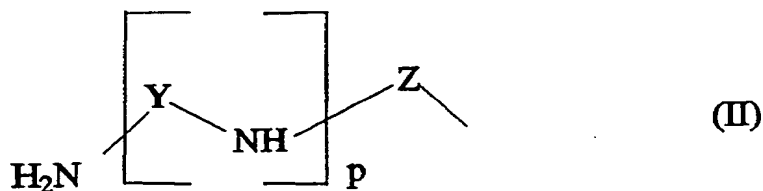


wobei p = 0-10 und

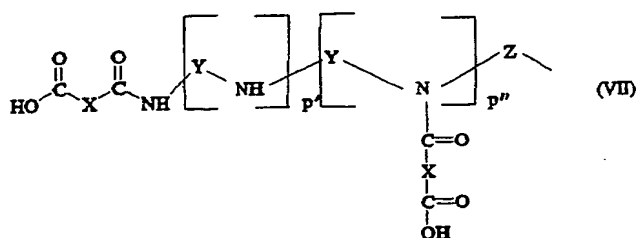
Y und Z unabhängig voneinander jeweils einen divalenten Kohlenwasserstoffrest aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe oder einen divalenten Alkoxyalkylrest darstellen, und

X ein divalenten Kohlenwasserstoffrest aus der Gruppe von $-(\text{CH}_2)_y-$ mit $2 \leq y \leq 6$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, cyclischen oder bicyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder der aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellt,

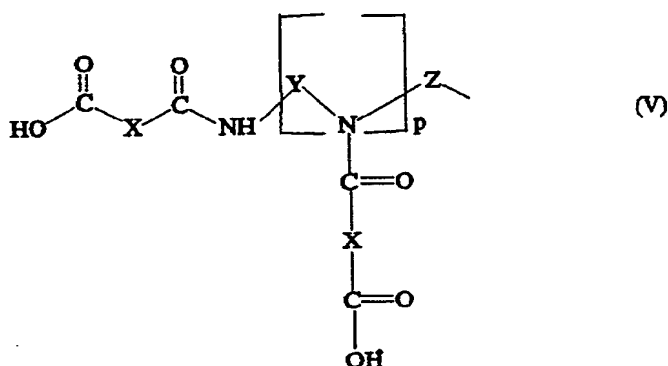
wobei wahlweise ein Teil der Substituenten B durch die Substituenten A der nachfolgenden Formel II



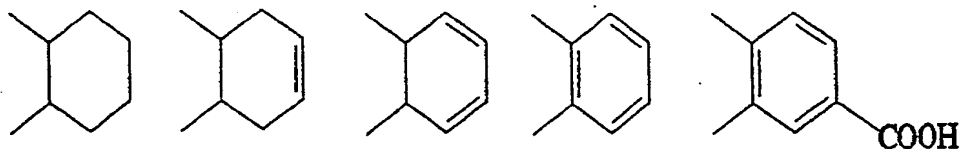
wobei Y, p, Z wie vorstehend definiert sind, oder durch die Substituenten C der nachfolgenden Formel VII



wobei $p' + p'' = p$ und X, Y, Z wie vorstehend definiert sind, ersetzt ist,
 wobei die Carboxyamid-Polysiloxane der genannten Formel IV einen Carboxylgruppengehalt von 0,02 bis 1,0
 mMol/g sowie eine mittlere Molmasse (Zahlenmittel) $[M_n]$ im Bereich von 2×10^3 bis 60×10^3 g/Mol aufweisen,
 zur Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur, insbesondere von Leder oder Pelzfellen.
 2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei B einen organischen Rest der allgemeinen Formel V darstellt,



in dem $p = 0$ oder 1, $X = -CH_2CH_2-$, $-CH_2=CH_2-$ oder



ist, und $Y = -CH_2CH_2-$ und $Z = -CH_2CH_2CH_2-$ sind.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Carboxyamid-Polysiloxan einen Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 0,5 mMol/g aufweist und die mittlere Molmasse (Zahlenmittel) $[M_n]$ im Bereich von 3000 bis 10 000 g/Mol liegt.

4. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei X $-CH=CH-$ oder $-CH_2-CH_2-$ ist.

5. Verfahren zur Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur, insbesondere von Leder oder Pelzfellen, umfassend:

- Aufbringen der Carboxyamid-Polysiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Form einer wäßrigen Emulsion, enthaltend
 - 1 bis 90 Gew.-% des Carboxyamid-Polysiloxans,
 - 0 bis 30 Gew.-% Emulgator,
 - 0 bis 50 Gew.-% Paraffin, Paraffinöl, Mineralöle, natürliche Fette oder Öle oder synthetische oder natürliche Wachse,
- Einwirkenlassen dieser Emulsion ohne oder mit gleichzeitiger Durchführung mechanischer Behandlungsschritte bei einer Temperatur von 20°C bis 60°C, einem pII-Wert zwischen 4,5 und 8,0 und Flottenlängen von 50% bis 2000% sowie
- Waschen und Trocknen.